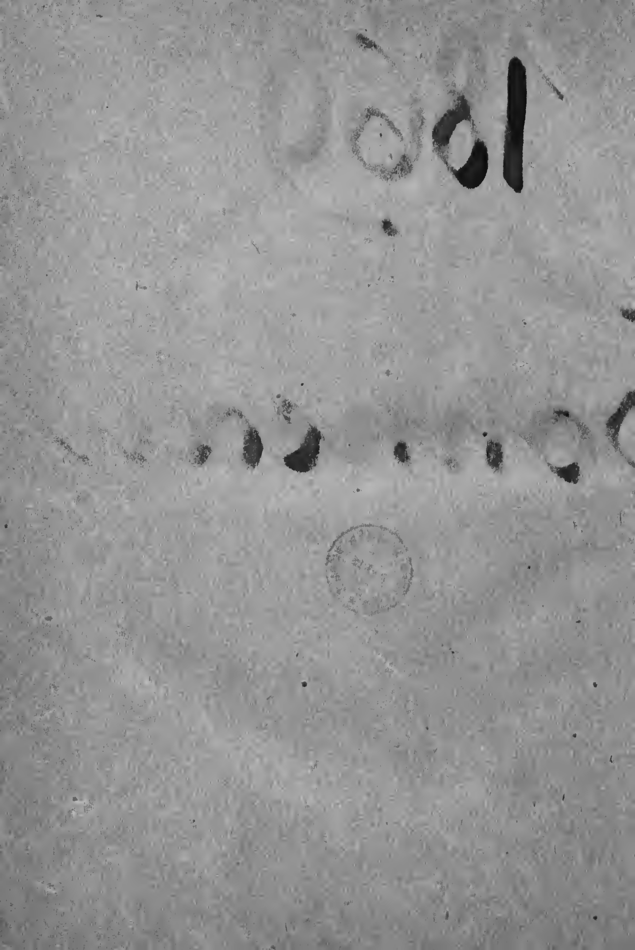
1869

Tonneau



A MA FAMILLE

Faible témoignage de ma vive reconnaissance.

A M. JOURDAIN, PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

A Ham (Somme)

Respectueux hommage de son Élève.

A MES AMIS

PRÉPARATIONS

SAVONS

I. — Savon médicinal.
II. — Teinture de savon.
III. — Savon animal.
IV. — Baume Opodeldoch.
V. — Pommade de Gondret.

MANGANÈSE. FER

I. — Sulfate de manganèse.
II. — Sulfate de fer cristallisé.
III. — Carbonate de manganèse.
IV. — Safran de Mars apéritif.
V. — Permanganate de potasse.

DES CHLORURES DÉCOLORANTS & DÉSINFECTANTS

ET DU

PEROXYDE DE MANGANÈSE

Observations sur le procédé chlorométrique de GAY-LUSSAC, et des modifications à y apporter

---

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS

Le 7 Décembre 1869

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

PAR

Charles-Émile TONNEAU

Né à Ham (Somme)

PARIS

COMPTOIR DE L'IMPRIMERIE, 10, RUE JACQUES-DE-BROSSE

1869

ADMINISTRATEURS

MM. Bussy, Directeur.
Chatin, Professeur titulaire.
Chevallier, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. Caventou.

PROFESSEURS

MM.	Bussy	Chimie inorganique.
	Berthelot	Chimie organique
	Lecanu, Chevallier	Pharmacie.
	Chatin	Botanique.
	Milne-Edwards	Zoologie.
	N***	Toxicologie.
	Buignet	Physique.
	Planchon	Histoire natur. des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Gavarret.
Bouchardat.

AGRÉGÉS

MM. L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.
Baudrimont.

MM. Bourgoin.
Jungfleisch.
Le Roux.
Marchand.

Nota. — L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.

INTRODUCTION

Ayant voulu m'assurer, par le calcul et par l'expérience, de la valeur des procédés le plus généralement suivis pour titrer les chlorures décolorants et les peroxydes de manganèse, j'ai remarqué que l'on n'obtenait que des résultats approchés. D'abord, je m'étais proposé d'examiner séparément chacun des nombreux procédés qui ont été indiqués. Mais, c'eût été une étude aussi longue qu'inutile. Je me suis borné, dans ce travail, à étudier spécialement la méthode chlorométrique de Gay-Lussac, la seule, du reste, devenue véritablement classique.

Si j'ai pu arriver à quelque résultat, je le dois à la bienveillance que j'ai rencontrée parmi mes professeurs; que MM. Buignet, Riche et Personne veuillent bien recevoir mes remercîments et agréer ma vive reconnaissance. Je ne saurais non plus oublier M. Jourdain, pharmacien à Ham, dont je suis heureux et fier d'avoir été l'élève ; je le remercie sincèrement des encouragements qu'il a bien voulu me donner et des conseils qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer.

Voici l'ordre que j'ai adopté :

1° Historique de la découverte et des emplois des chlorures décolorants et désinfectants ;

2° Etude sommaire sur leur préparation et leur constitution ;

3° Du bioxyde de manganèse ;

4° Un mot sur les principaux procédés de dosage de ces corps ; — méthode chlorométrique de Gay-Lussac ;

5° Des causes d'erreur et des modifications à y apporter.



CHAPITRE PREMIER

Historique de la découverte et des usages des Chlorures décolorants et désinfectants.

On ignore l'époque précise de la découverte de ces corps ; cependant tout porte à croire que Descroizilles les a entrevus. Il imagina de mettre de la craie en suspension dans l'eau où il recueillait le chlore, et mit ainsi sur la voie de la découverte importante des chlorures de chaux, de potasse, etc. (1).

Déjà, en 1788, on préparait à Javelle, près Paris, du chlorure de potasse liquide, et c'est Berthollet, le chimiste favori de Napoléon 1er, qui a divulgué le procédé de fabrication que l'on tenait secret.

En 1793, Percy employa l'eau de Javelle à l'armée du Rhin, contre la pourriture d'hôpital. Un an plus tard, Descroizilles indiqua, le premier en France, l'emploi du chlorure de chaux, et construisit, pour les blanchisseurs, un instrument, nommé *bertholimètre*, destiné à déterminer la quantité du chlore en solution dans l'eau, ou combiné à une base.

Après 1794, G. Tennant introduisit le chlorure de chaux en Angleterre, et vers 1798, Makintosh le préparait en grand, à l'état pulvérulent, sous les noms de *poudre de Tennant, poudre de Knox, poudre de blanchiment*.

Masuyer, professeur à l'école de Strasbourg, eut l'idée, vers 1808, d'utiliser le chlorure de chaux pour la désinfection de l'air de préférence au chlore qu'avaient employé, en 1785, Hallé, professeur à la Faculté de médecine de Paris, en 1781, Guyton de Morvau, Fourcroy et plus tard Thénard.

Les expériences de Masuyer passèrent pour ainsi dire inaperçues, et ce ne fut qu'en 1822 que Labarraque, pharmacien à Paris, les rappela au monde savant, en démontrant l'efficacité des chlorures de soude et de potasse comme agents anti-putrides.

Depuis cette époque, un grand nombre de chimistes, et surtout M. A. Chevallier, professeur à l'Ecole de pharmacie de Paris, ont démontré que ces composés,

(1) J. Girardin. — *Leçons de Chimie élémentaire*, tome II, page 370.

appelés improprement chlorures, employés en arrosements ou en lotions, sont les meilleurs agents de désinfection que l'on puisse employer.

Aujourd'hui, l'industrie consomme d'énormes quantités de ces chlorures et surtout d'hypochlorite de chaux. Ce dernier sert à chaque instant, soit au blanchiment des tissus, de la pâte de papier, soit aux enlevages des toiles peintes et des indiennes. soit comme agent anti-putride, etc.

Après avoir indiqué sommairement l'historique de la découverte de ces corps, leurs nombreux emplois, nous allons donner, aussi brièvement que possible, leur mode de préparation dans les laboratoires et dans l'industrie.

CHAPITRE II

Préparation des Chlorures décolorants dans les laboratoires et dans l'industrie

Les hypochlorites de potasse, de soude et de chaux sont les seuls qui aient été bien étudiés; on les obtient par l'action directe du chlore libre sur les bases libres ou carbonatées (1). Dans le chapitre suivant, nous montrerons que la composition de ces corps ne répond pas à la formule MO, ClO, qu'en un mot ce ne sont point des hypochlorites. Quant à présent, nous admettrons, afin de pouvoir expliquer plus facilement les réactions, que ce sont purement et simplement des hypochlorites.

De ces trois corps, le plus important est sans contredit le *chlorure de chaux;* aussi allons-nous étudier sa préparation à part.

On en distingue deux variétés : l'une soluble ayant pour formule CaO, ClO + Ca Cl; l'autre insoluble et contenant un équivalent de chaux en plus. C'est cette base qui se dépose quand on la dissout dans l'eau.

A. — Pour préparer le chlorure de chaux dans les laboratoires, on fait arriver du chlore gazeux sur de l'hydrate de chaux en poudre fine, jusqu'à refus. Le chlore doit être parfaitement lavé pour le débarrasser de l'acide chlorhydrique qu'il

(1) *Traité de Chimie* de MM. Pelouze et Frémy, tome II, page 119.

peut avoir retenu. Il faut avoir soin, dans cette opération, d'employer un excès de chaux, car, sans cette précaution, sous l'influence d'une élévation de température, l'hypochlorite formé se transformerait en chlorate et en chlorure.

$$3\,(CaO, ClO) = CaO, ClO^5 + 2\,Ca\,Cl.$$

B. — Dans l'industrie, le principe de la préparation de ce corps est exactement le même; la seule différence réside dans les appareils employés. Nous emprunterons tous les détails de cette fabrication à l'excellent ouvrage de chimie industrielle de M. Girardin.

Le chlore est produit par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de manganèse. L'acide est placé dans des bonbonnes en grès contenant des cylindres en terre, percés de trous, dans lesquels on place des morceaux de peroxyde de manganèse. Ces bonbonnes sont placées dans des cuves en maçonnerie, doublées en plomb, qui leur servent de bain-marie. Ces cuves contiennent en guise d'eau ou de sable une dissolution neutre de chlorure de manganèse. — Le chlore produit sort des bonbonnes et se rend, par des tubes en verre, dans des vases laveurs d'où il passe ensuite dans une cuve en chêne qui contient la solution alcaline qui doit l'absorber. — Cette cuve, de 2 mètres 59 de diamètre sur 3 mètres 24 de hauteur, goudronnée en dehors et mastiquée en dedans, est fermée par un couvercle à demeure dans lequel passe un cylindre en bois verni. Ce cylindre plonge d'un mètre au-dedans de la cuve, et sort également d'un mètre en dehors; il a 0 mètre 64 de diamètre; cette ouverture sert à introduire le liquide et la chaux, quand on doit en mettre; elle sert, en outre, à contenir le liquide déplacé par le gaz. Ce dernier arrive par un tube en plomb qui ne plonge que de quelques centimètres dans le liquide, afin d'éviter une pression dans les vases de dégagement. Un tuyau de verre vertical, placé en dehors de la cuve et communiquant avec sa partie inférieure, indique les mouvements du liquide. Un tuyau en plomb à robinet sert à extraire celui-ci. Une bonde, placée au-dessous de la cuve, permet d'enlever la chaux en excès. On introduit dans chaque bonbonne :

Peroxyde de manganèse	50 kilogrammes,	
Acide chlorhydrique	57,5	id.

Cette quantité de manganèse peut servir à quatre opérations ; seulement il faut avoir soin, après chaque opération, d'enlever le liquide contenu dans la bonbonne et de le remplacer par une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique.

On délaye dans l'eau de la cuve de la chaux délitée en poudre fine, 1 partie pour 50 parties d'eau, et on a soin de faire arriver le chlore très-lentement, en en

arrêtant le dégagement bien avant que toute la chaux soit dissoute. Afin de maintenir constamment la chaux en suspension dans l'eau, on enferme dans la cuve un agitateur en bois. La liqueur saturée est tirée à clair; elle marque 9° à l'aréomètre ; on la renferme dans des tourilles en grès que l'on place dans un endroit frais.

Le plus souvent, on prépare le *chlorure de chaux* à l'état solide, parce qu'il se conserve mieux et est plus facilement transportable. On fait alors arriver le chlore au milieu de chaux mouillée ou *éteinte*. Celle ci se sature de chlore en conservant sa forme. La chaux qui prend le plus de chlore est celle qui a été mouillée avec assez d'eau pour qu'elle pèse un tiers de plus qu'auparavant.

Dans les fabriques, on opère dans des chambres en maçonnerie, garnies tout autour de tablettes en bois couvertes de bitume ou de mastic à la cire et à la résine. Dans plusieurs endroits, on a employé avec avantage des glaces défectueuses, tant pour remplacer les tablettes en bois que pour garnir les murs des chambres.

Le sol des chambres et les tablettes sont recouverts d'une couche de chaux de $0^{m},10$ à $0^{m},15$ d'épaisseur. Ces chambres sont fermées par des portes en bois garnies de plomb, et les jointures sont lutées avec de l'argile. Le chlore gazeux arrive par la partie supérieure, d'une manière très-lente, afin de ne pas élever la température. L'opération est terminée quand l'atmosphère des chaudières conserve la couleur jaune du gaz, ce dont on s'aperçoit au moyen d'ouvertures placées en regard, et closes par des vitres. On laisse tomber les vapeurs, et, deux heures après, on entre dans les chambres pour en retirer le produit.

Dans quelques fabriques, on remplace les chambres précédentes par des chambres rectangulaires, en briques cimentées au bitume, de 4 m. de long, sur 1 m. de large et $0^{m},53$ de hauteur. Le chlore arrive par un tube, et dépose, dans la partie antérieure de la caisse qui ne contient pas de chaux, l'eau qu'il a pu entraîner; celle ci s'écoule au dehors par un tube en plomb ; on la reçoit dans une tourille placée à l'extérieur. Le chlore, qui n'a pas été absorbé, s'échappe par un tube placé à l'extrémité de la chambre. Le chlorure de chaux, une fois produit, est enlevé au moyen d'une porte. On charge la chambre avec 140 k^{os} de chaux éteinte qui donnent, au bout de vingt-quatre heures, 200 k^{os} de chlorure de chaux sec. Il y a ordinairement deux caisses de même dimension, placées l'une à côté de l'autre, de telle manière que lorsque la chaux de la première chambre est saturée, on fait passer le chlore dans la deuxième qui est toute prête; il n'y a donc ni chlore perdu, ni interruption dans le travail.

Tous ces détails de fabrication sont empruntés, presque textuellement à l'excellent ouvrage de chimie industrielle de M. J. Girardin.

Le chlorure de chaux peut donc se présenter sous deux états : pulvérulent ou en solution. Voici la composition de ce corps, sous ces deux états :

	Chlorure pulvérulent	Chlorure liquide.
Chlore	32,7	43,9
Chaux	51,0	34,1
Eau	16,3	22,0
	100,0	100,0

D'après ces nombres, il est facile de voir que, sous un même poids, le chlorure liquide contient le double de chlore. Mais on préfère généralement fabriquer le chlorure solide, parce qu'il est beaucoup plus transportable.

Ce dernier, très-soluble dans l'eau, se présente sous forme d'une poudre blanche, amorphe ; il exhale une forte odeur d'acide hypochloreux qui rappelle celle du chlore ; sa saveur est âcre et excessivement désagréable.

Nous allons donner maintenant, d'une manière aussi succincte que possible, la fabrication des hypochlorites de potasse et de soude. Pour éviter des répétitions oiseuses, nous les réunirons, et tout ce que nous dirons de l'hypochlorite de potasse pourra s'appliquer d'une manière complète à l'hypochlorite de soude.

L'hypochlorite de potasse a pour formule KO, ClO, l'hypochlorite de soude a une formule correspondante NaO, ClO. On peut les obtenir en unissant directement l'acide hypochloreux à la potasse ou à la soude ; ils possèdent une odeur de chlore qui rappelle celle de l'acide hypochloreux ; ils sont très-peu stables, détruisent les matières organiques, et décolorent toutes les matières colorantes (1).

On les prépare généralement en faisant passer un excès de chlore dans une dissolution étendue de potasse ou de soude ; mais alors ils sont accompagnés du chlorure de la base employée. Le mélange d'hypochlorite de potasse et de chlorure de potassium constitue *l'eau de Javelle ;* le mélange d'hypochlorite de soude et de chlorure de sodium est connu sous les noms de *chlorite de soude, chlorure de soude, hypochlorite de soude liquide, liqueur de Labarraque.* La réaction est la suivante :

$$2\,KO + 2\,Cl. = K\,Cl + \underbrace{KO,\ ClO.}_{\text{Eau de Javelle.}}$$

$$3\,NaO + 2\,Cl = Na\,Cl + \underbrace{NaO,\ ClO.}_{\text{Hypochlorite de soude liquide.}}$$

(1) Pelouze et Frémy. — *Traité de Chimie*, tome II, page 215.

En pharmacie, on emploie toujours la solution de chlorure de chaux ainsi que celle d'hypochlorite de soude.

Voici les procédés que l'on suit :

A. — *Préparation de l'hypochlorite de chaux liquide* (1).

Chlorure de chaux sec............	100	grammes.
Eau commune...................	4,500	—

« Triturez le chlorure de chaux dans un mortier de porcelaine avec une partie de l'eau ; quand il sera bien divisé, séparez par décantation les parties les plus ténues ; triturez le dépôt, délayez-le dans une nouvelle portion d'eau ; décantez encore, et ainsi de suite, jusqu'à ce que vous ayez parfaitement divisé le chlorure et employé l'eau prescrite ; mélangez les liqueurs, filtrez-les et conservez les dans des vases bien bouchés que vous tiendrez dans un lieu frais.

« Ce chlorure de chaux liquide doit marquer 200° chlorométriques. »

B. — *Préparation de l'hypochlorite de soude liquide* (2).

Chlorure de chaux sec............	100	grammes.
Carbonate de soude cristallisé.....	200	—
Eau commune...	4,500	—

« Délayez le chlorure de chaux dans les deux tiers de la quantité d'eau prescrite, en opérant comme plus haut. D'autre part, faites dissoudre le carbonate de soude dans le tiers d'eau restant ; mélangez les deux dissolutions, laissez déposer et filtrez.

» Ce chlorure de soude liquide doit marquer 200° chlorométriques. »

Pendant longtemps, on a employé, pour le blanchiment, sous le nom d'*eau de Javelle*, de l'hypochlorite de potasse ; mais le prix toujours croissant de cette dernière base l'a fait presque partout remplacer par la soude.

La préparation et les réactions sont identiques :

$2\,(NaO,\ CO^2)$ Carbonate de soude.
$2\,(KO,\ CO^2)$ Carbonate de Potasse.
$+$ (Ca [illegible]) Hypochlorite de chaux.
$=$
$(NaO,\ ClO + NaCl)$ Hypochlorite de soude.
$(KO,\ ClO + KCl)$ Hypochlorite de potasse.
$+ CaO,\ CO^2$

---

(1) *Codex Medicamentarius* — Paris 1866 — page 213.

(2) *Codex Medicamentarius* — Paris 1866 — page 214.

Il faut avoir soin, dans cette préparation, d'employer un léger excès de carbonate alcalin afin d'obtenir une décomposition plus complète de l'hypochlorite de chaux, et aussi pour donner une stabilité plus complète au composé.

CHAPITRE III

Constitution des Chlorures décolorants

Avant d'examiner la constitution de ces corps, nous dirons quelques mots sur leurs principales propriétés.

Les hypochlorites sont considérés comme des oxydants très-énergiques. Mis en contact avec le sulfure de plomb, ils le font passer rapidement à l'état de sulfate. Leurs actions oxydantes ou chlorurantes s'exercent surtout quand on les décompose par un acide, même par un acide faible.

Ils ont peu de stabilité : l'action de l'eau bouillante, la concentration de leur dissolution, l'exposition à la lumière, tendent à les transformer en chlorures et en chlorates. La présence d'un excès de base retarde cette décomposition (1).

De nombreuses opinions ont été émises sur la constitution des chlorures décolorants; nous les passerons rapidement en revue :

1° M. Martens (2) voit dans ces corps des composés analogues à l'hydrate de chlore, de telle sorte que l'on aurait affaire à des chlorures d'oxydes dont la constitution serait représentée par les formules :

$$(KO)\,Cl \qquad (NaO)\,Cl \qquad (CaO)\,Cl.$$

2° M. Millon (3) admet la combinaison directe du chlore avec les bases alcalines ; mais, pour lui, le chlore remplace un équivalent d'oxygène, il est com-

(1) Pelouze et Fremy. — *Traité de Chimie*, tome II, page 119.

(2) *Mémoires couronnés de l'Académie royale de Bruxelles*, tome II.

(3) *Journal de Pharmacie*, tome XXV.

plémentaire de la quantité d'oxygène que ces bases peuvent prendre. Il assimile donc ces corps aux bioxydes dans lesquels un équivalent d'oxygène a été remplacé par un équivalent de chlore :

$$Ca \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right. \qquad\qquad Ca \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} \right.$$

Peroxyde de calcium. Chlorure décolorant.

D'autres idées ont été mises en avant : ainsi, dans les chlorures décolorants, on a voulu trouver la présence de l'eau oxygénée :

$$CaO, HO + Cl = Ca Cl + HO^2 ;$$

on a même été plus loin, et en étendant à ces corps la théorie de M. Schœnbein sur les chlorates, on les a considérés comme formés, ainsi que ces derniers, d'ozone et de chlorure alcalin :

$$Ca\ O, Cl = Ca\ Cl, \overset{(o)}{O}.$$

Mais ainsi que le remarque si judicieusement M. Kolb, habile directeur de la fabrique de M. Kulmann à Amiens, toutes ces théories ne diffèrent pour ainsi dire que par la manière dont on groupe les trois éléments : chlore, calcium et oxygène. Elles s'accordent sur ce point que le produit est fort instable et que le contact des acides les plus faibles en chasse le chlore :

$$CaO, Cl + CO^2 = CaO, CO^2 + Cl \text{ (1)}.$$

L'hypothèse la plus répandue est celle qui considère les chlorures décolorants comme étant un mélange d'un équivalent d'hypochlorite alcalin et d'un équivalent de chlorure :

$$2\,(CaO, Cl) = CaO, ClO + Ca\ Cl.$$

Elle a été proposée par Gay-Lussac (2), et c'est grâce aux beaux travaux de M. Balard (3) qu'elle a été généralement adoptée.

On peut résumer l'action des acides sur ces corps, en admettant cette dernière théorie, par les formules suivantes :

$$(CaO, ClO + Ca\ Cl) + 2\,(SO^3\ HO) = 2\,(CaO, SO^3) + 2\,HO + 2\,Cl.$$
$$(CaO, ClO + Ca\ Cl) + 2\ H\,Cl = 2\,(Ca\ Cl) + 2\,HO + 2\,Cl.$$
$$(CaO, ClO + Ca\ Cl) + 2\ CO^2 = 2\,(CaO, CO^2) + 2\ Cl.$$

---

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, tome XII, 1867, page 266.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, tome V, 3e série.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LVII, 2e série.

Si dans la dernière réaction on ne fait intervenir qu'un seul équivalent d'acide carbonique, il se dégage seulement un équivalent de chlore :

$$(CaO, ClO + Ca\,Cl) + CO^2 = Ca\,Cl + CaO, CO^2 + \underbrace{Cl + O}.$$

Il semble résulter de là qu'il vaudrait mieux employer des acides énergiques que des acides faibles pour obtenir le maximum de décoloration et de désinfection. Il n'en est rien, car Gay-Lussac a reconnu que l'acide hypochloreux ClO a un pouvoir décolorant deux fois plus énergique que celui du chlore qu'il renferme. Or, la décoloration et la désinfection sont le résultat d'une deshydrogénation ; par conséquent, il faut donc admettre, avec Gay-Lussac, que l'acide hypocloreux, ou ses sels, agit d'une part par son chlore, d'autre part par l'oxigène naissant que contient la liqueur au moment de la décoloration, et qu'un volume d'oxygène décolore précisément comme deux volumes de chlore.

Jusqu'à présent nous avons acceptée comme vraie la formule CaO, ClO + Ca Cl, comme représentant le chlorure de chaux. Cependant il résulte des belles recherches de M. Kolb (1), sur la composition de ces corps, que le chlorure de chaux type à l'état sec a pour formule :

$$2\,(CaO,\ HO,\ Cl) + CaO,\ HO.$$

Ce chlorure type, sous l'influence de l'eau, se dédouble parfaitement :

$$\underbrace{2\,Cl, 3\,(CaO,\ HO)}_{\text{(Chlorure sec).}} = \underbrace{CaO,\ HO}_{\text{(insoluble).}} + \underbrace{2\,(CaO,\ HO,\ Cl).}_{\text{(partie soluble).}}$$

De ses nombreuses expériences, M. Kolb admet comme certaine, pour sa dissolution, la formule :

$$ClO,\ CaO + Ca\,Cl + Aq.$$

Nous ne ferons qu'indiquer rapidement les conclusions du travail de M. Kolb :

L'action des acides sur ces corps peut se résumer en ceci (2) :

1° Ils déplacent tous l'acide hypochloreux, et leur action s'arrête là si l'acide hypochloreux mis en liberté ne se trouve pas en présence d'acide H Cl ou d'un acide oxydable ;

2° Si l'acide hypochloreux rencontre H Cl ou un acide oxydable, il se dégage du chlore ;

3° En tous cas, l'acide hypochloreux n'exerce aucune action sur le chlorure de calcium ; ce dernier n'est attaqué que par les acides puissants.

---

(1) *Annales de physique et de chimie*, tome XII, 1867, page 266.

(2) *Annales de physique et de chimie*, tome XII, 1867.

Beaucoup de sels oxydables s'oxydent aux dépens du chlorure de chaux en le transformant en chlorure de calcium :

$$CaS + 2\,(Ca\,Cl + CaO,\ ClO) = CaO,\ SO^3 + 4\ Ca\,Cl.$$

Il en est de même pour les sulfites, les hyposulfites, arsénites, sels de protoxyde de fer, etc.

On avait considéré jusqu'à ces derniers temps la décoloration et la désinfection comme dues à une deshydrogénation ; mais M. Kolb a montré que c'était une oxydation pure et simple. Nous ne pouvons mieux faire que de transcrire textuellement le résulat de ses propres expériences (1).

L'eau de chlore blanchit comme l'eau oxygénée et l'ozone sec ou humide ; mais ce phénomène est-il dû à une absorption d'oxygène par la matière colorante ou bien à une deshydrogénation de celle-ci? Il doit y avoir, dans l'un ou l'autre cas, augmentation ou perte de poids du fil. L'expérience est très-délicate et demande de nombreuses précautions : elle m'a amené à constater une augmentation de poids, c'est-à-dire une absorption d'oxygène. Ce résultat était du reste facile à prévoir, car en soumettant du fil lessivé au chlore desséché, il n'y a aucune décoloration, lors même qu'on fait intervenir l'insolation. Le fil a seulement perdu toute sa cohésion, au point qu'on peut le réduire au mortier en poudre fine : la cellulose est néanmoins restée intacte, dans sa composition et ses propriétés. Le gaz HCl sec produit le même effet de désagrégation, sans modification chimique. Si, au lieu du Cl on emploie le gaz ClO sec, le fil est immédiatement blanchi et perd sa résistance, comme avec le chlore. En faisant passer le gaz ClO à travers un long tube rempli de fil sec, l'oxygène est absorbé sans qu'il y ait formation d'HO, et il ne sort que du Cl. Toutes ces expériences indiquent donc qu'il y a oxydation et non deshydrogénation de la matière colorante.

CHAPITRE IV

Titrage des hypochlorites ; Méthode de Gay-Lussac

La valeur de ces composés repose entièrement sur leur richesse en chlore, et comme ce ne sont, en réalité, que des mélanges de chlorure de calcium, d'hypochlorite de chaux, et de chaux en excès, on conçoit facilement quelle importance il y a pour l'industriel de pouvoir déterminer, sûrement et rapidement, la quan-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome LXVII, page 742.

tité réelle de substance utile contenue dans un chlorure, c'est-à-dire la quantité de chlore qu'il pourra dégager sous l'influence des acides.

Cette détermination du chlore dans les hypochlorites peut se faire par de nombreux moyens. Nous n'indiquerons que le procédé qui a été donné par Gay-Lussac, les autres n'y apportant que des modifications en général insignifiantes.

Descroizilles, en 1794, appréciait la quantité de chlore d'un hypochlorite, sec ou en dissolution, au moyen d'une liqueur d'indigo qu'il nommait *liqueur d'épreuve*. Cette liqueur se prépare en dissolvant, dans 9 gr. d'acide sulfurique concentré, 1 gr. d'indigo, et ajoutant ensuite 900 gr. d'eau. Son procédé était basé sur ce fait : que le chlore, soit gazeux, soit dissous, soit combiné à un alcali, décolore l'indigo, et qu'une dissolution sera d'autant plus riche en chlore qu'elle décolorera une plus grande quantité de solution sulfurique d'indigo.

En 1824, Gay Lussac reprit le procédé de Descroizilles, et le perfectionna. Il nomma *chlorométrie* ce mode d'essai des chlorures décolorants, et *chloromètre* le tube gradué qui servait à mesurer la liqueur d'épreuve et en même temps à *titrer* les dissolutions chlorées. Mais il reconnut bientôt que ce procédé présentait de graves inconvénients : la solution sulfurique d'indigo s'altérait rapidement au contact de la lumière, il était très-difficile de saisir avec exactitude le moment où le chlore n'agissait plus comme décolorant ; l'on obtenait des résultats très-différents, selon que l'on versait le chlorure dans la solution d'indigo, ou celle-ci dans le chlorure.

Aussi, cet éminent chimiste remplaça-t-il l'indigo par d'autres agents. En 1832, il commença ses essais avec l'acide arsénieux, le cyanure jaune, le nitrate de protoxyde de mercure, et ce ne fut qu'après trois années d'expériences qu'il publia son procédé de dosage des hypochlorites alcalins.

Gay-Lussac employait indifféremment le cyanure jaune, le nitrate de protoxyde de mercure, l'acide arsénieux. Mais il préférait ce dernier corps, comme il le dit lui-même dans son mémoire (*Annales de Chimie*, tome LX. 1835) et dans l'industrie, on suit presque partout ce procédé.

Il est basé sur *l'oxydation de l'acide arsénieux par le chlore libre en présence de l'eau.*

Nous allons le résumer aussi succinctement que possible :

1° Le chlore libre, en présence de l'eau, transforme l'acide arsénieux en acide arsénique ;

$$As\,O^3 + 2\,Cl + 2\,H\,O = As\,O^5 + 2\,H\,Cl.$$

2° Le chlore décolore l'indigo ; mais dans un mélange d'une solution arsénieuse et d'indigo, le chlore ne décolore ce dernier corps qu'autant que tout l'acide arsénieux est transformé entièrement en acide arsénique ;

3° Le titre d'un hypochlorite ou d'une solution de ce sel est le nombre de litres de gaz chlore que 1 kilog ou 1 litre peut dégager.

Pour faire l'analyse d'un chlorure de chaux ou d'un hypochlorite en dissolution, selon cette méthode, il faut préparer d'abord une solution d'acide arsénieux telle qu'elle soit détruite par son propre volume de chlore sec à 0° et sous la pression 0 mètre 760.

Préparation de la liqueur arsénieuse normale. On pèse exactement 4 gr. 439 d'acide arsénieux pur, on les verse dans un flacon avec 32 gr. d'acide chlorhydrique pur, étendu de son volume d'eau distillée. On chauffe légèrement, et quand tout l'acide arsénieux s'est dissout, on laisse refroidir et l'on complète le volume d'un litre avec de l'eau distillée.

S'il faut 2 litres d'eau de chlore, ou d'une dissolution de chlorure pour détruire exactement un litre de liqueur arsénieuse normale, c'est que ces deux litres essayés ne renfermaient qu'un litre de chlore. Il est donc facile de comprendre, d'après cela, qu'on peut déterminer la richesse en chlore d'une dissolution contenant ce corps, soit libre, soit à l'état d'acide hypochloreux.

Préparation de la liqueur chlorée. On pèse 10 gr. du chlorure de chaux à essayer; on le broie dans un mortier en porcelaine avec un peu d'eau, on décante le liquide clair surnageant dans un vase jaugé d'un litre. On ajoute de l'eau sur le précipité qu'on lave parfaitement. Quand il paraît bien épuisé, on ajoute une nouvelle quantité d'eau pour nettoyer le mortier, et l'on verse, liquide et partie insoluble dans le flacon jaugé. On complète le litre avec de l'eau distillée, on agite et on laisse reposer.

On prend 10 c.c. de liqueur arsénieuse au moyen d'une pipette graduée, et on la laisse tomber dans un vase à saturation; on ajoute ensuite une ou deux gouttes de sulfate d'indigo.

La liqueur chlorée est introduite dans une burette graduée en 100 parties égales; chacune de ces parties représente 1/10 de centim. cube.

On verse cette liqueur chlorée goutte à goutte dans la solution arsénieuse, qu'on agite continuellement. On s'arrête au moment où la décoloration s'opère. Pour mieux saisir cet instant, le vase à saturation doit être placé sur un corps blanc. — On lit alors sur la burette le nombre de divisions employées.

Pour plus de sûreté, il est bon de faire un second essai, sans ajouter d'indigo dans la liqueur arsénieuse. Supposons que la première fois il ait fallu 125 divisions de la burette pour opérer la décoloration de l'indigo. Arrivé au nombre 120, on ajoute une goutte ou deux d'indigo et on verse lentement, et en agitant constamment le vase à saturation, la liqueur chlorée, jusqu'à décoloration de la liqueur arsénieuse.

Nous avons supposé qu'il avait fallu employer 125 divisions. Il est maintenant facile de déterminer le titre du chlorure.

125 divisions représentent 12c.c5 qui ont par conséquent dégagé 10c.c. de gaz chlore; 1c.c. de liqueur chlorée dégagera donc de ce gaz $\frac{10}{12,5} = 0^{c.c.}8$. Le litre fait avec les 10 gr. de chlorure de chaux en dégagera par conséquent 800c.c., et 1 kil. de ce même chlorure donnera 80 litres de chlore.

Le titre du chlorure est donc 80.

Comme on le voit, il faut, pour établir le titre d'un chlorure, faire un calcul d'une simplicité extrême. Cependant Gay-Lussac, pour l'éviter, a dressé une table qui indique immédiatement le titre correspondant à chaque volume de chlorure employé pour détruire 10c.c. de liqueur arsénieuse normale.

Le calcul que nous venons de faire pour déterminer le titre d'un chlorure, nous montre que pour transformer en acide arsénique l'acide arsénieux de la liqueur normale, il faut employer un volume de chlorure décolorant i[illegible]rsement proportionnel au titre de ce chlorure.

Il faut suivre exactement le procédé que nous venons d'indiquer, et ne pas verser la liqueur arsénieuse dans le chlorure de chaux. Cette liqueur renferme en effet de l'acide chlorhydrique, lequel chasserait du chlorure plus de chlore que n'en pourrait absorber l'acide arsénieux. Dans ce cas le chlore se dégagerait à l'état libre.

Tel est le procédé le plus généralement employé, mais avant d'indiquer les corrections que l'on doit lui faire subir pour arriver à un dosage exact, je crois devoir dire quelques mots des peroxydes de manganèse. Ce corps, en effet, sert à produire le chlore nécessité pour la préparation des hypochlorites, et comme leur dosage se fait par des procédés analogues, s'il y a erreur d'une part, elle doit nécessairement se reporter de l'autre.

MM. Fordos et Gélis ont proposé de remplacer la liqueur arsénieuse normale par une solution titrée d'hyposulfite de soude (1). J'étudierai à part ce procédé, dans un travail spécial sur l'acide hyposulfureux et les hyposulfites.

---

(1) Pelouze et Frémy, — *Traité de Chimie*, tome II, page 568.

CHAPITRE V

Des Oxydes de Manganèse et du Bioxyde en particulier

Le manganèse, en se combinant à l'oxygène, donne une série très-régulière de corps ; nous ne ferons que les indiquer :

Protoxyde (produit de laboratoire).		MnO
Sesqui oxyde (braunite-acerdèse)	produits naturels.	Mn^2O^3
Oxyde salin (haussmanite)	produits naturels.	Mn^3O^4
Bioxyde (pyrolusite)	produits naturels.	MnO^2
Acide manganique	produits de laboratoire.	MnO^3
Acide permanganique	produits de laboratoire.	Mn^2O^7

De tous ces corps, le plus important est le bioxyde, car il sert à préparer tous les autres composés du manganèse.

Le bioxyde de manganèse était connu des anciens qui l'employaient dans la fabrication des verres colorés. Toutefois, ils le confondaient avec l'aimant et le nommaient *magnésie noire*. En 1740, Pott démontra le premier que ce n'était pas un minerai de fer ; en 1770, Kaim y soupçonna l'existence d'un nouveau métal. En 1774, Scheèle, l'illustre pharmacien de Kœping, en traitant un minerai barytique de manganèse, par l'acide chlorhydrique, découvrit du même coup le chlore, la baryte et le manganèse.

Dans le commerce, le peroxyde de manganèse et ses variétés sont confondus sous le nom de manganèses naturels. Les minéralogistes les désignent sous le nom de *pyrolusite*. On les divise en deux groupes bien tranchés : les *manganèses métalloïdes* ou *cristallisés* et les *manganèses ternes* ou *hydratés*.

A. — *Manganèses métalloïdes.* — Ce sont des corps d'un gris noirâtre, pourvus de l'éclat métallique, ils se présentent sous l'aspect de gros prismes à huit pans dérivés du prisme rhomboïdal, ou en aiguilles, rarement en petites masses compactes. Les morceaux sont cassants et tachent les doigts en noir. Ces manganèses cristallisés sont assez purs ; quand ils sont en masses compactes, ils renferment presque toujours du sesqui-oxyde de manganèse et de l'oxyde de fer.

Ce dernier corps y domine très-souvent. Par la calcination, ces manganèses métalloïdes ne donnent que des traces d'eau. Ce sont les plus estimés. Leur densité varie de 4,82 à 4,94.

On les trouve en rognons, en filons, quelquefois en couches dans les terrains primitifs. Leur gangue est siliceuse et barytique. Le bioxyde de manganèse le plus pur et le mieux cristallisé vient de Naila, d'Erzberg au-Haz ; la Saxe, la Bohême, l'Écosse, le Piémont, en fournissent d'assez grandes quantités. En France, on l'exploite à Chambourg, près de Tolley, dans la Moselle.

B. — *Manganèses ternes.* — Ils sont ternes, terreux, d'un noir tirant sur le brun, en morceaux concrétionnés, mamelonnés, durs, pesants, friables. Par la calcination, ils fournissent toujours une assez grande quantité d'eau. Leur composition est beaucoup plus variable que celle des précédents ; ils contiennent de l'hydrate de sesqui-oxyde de manganèse, du peroxyde de fer, de l'argile, du carbonate de chaux et de la baryte. M. Berthier qui a analysé la plupart des minerais de manganèse les regarde comme un mélange de sesqui-oxyde de manganèse hydraté (Mn^2, H) et de peroxyde uni à de la baryte.

On les rencontre dans les terrains secondaires et de transition. Ils sont assez communs en France; il en existe des gîtes importants à la Romanèche, près de Mâcon, près de Périgueux (Dordogne), à Saint-Jean-de-Gardonenque, dans les Cévennes.

Quoique assez répandus en France, on ne compte pas plus de huit ou dix mines qui soient exploitées.

Le peroxyde de manganèse est très-employé dans l'industrie. Les verreries en consomment de grandes quantités sous le nom de *savon des verriers*; il sert à colorer en brun des couvertes de poteries communes; les fabricants de produits chimiques l'emploient pour la fabrication du chlore, de l'acide chlorhydrique, des hypochlorites, etc.

Quelques chiffres officiels montreront mieux l'importance du corps qui nous occupe. En 1847 les mines françaises ont fourni 68,040 quintaux de minerai vendable; en 1852, elles n'ont donné que 21,799 quintaux, et en 1858 il a fallu,

pour subvenir aux besoins le notre industrie, en importer plus de 2,000,000 de kilogs qui nous ont été fournis par :

les États allemands.	117,549 kilogs.
les Pays-Bas.	599,856
la Belgique.	1,477,517
l'Espagne.	251,346
les États sardes.	168,745
Total. . .	2,515,013 kilogs (1).

On comprend facilement que tous les manganèses ayant une composition différente, il faille toujours les essayer. Divers procédés ont été indiqués; le plus employé, et aussi le plus simple, est dû à Gay-Lussac. Il est calqué exactement sur l'essai chlorométrique.

Disons en quelques mots sur quels principes il repose et comment on opère.

« M. Berthier a fait l'analyse de plusieurs oxydes de manganèse; *comme c'est la quantité de chlore qu'ils peuvent fournir qui doit fixer leur valeur*, nous avons formé, d'après ce principe, le tableau suivant :

NOMS DES MINERAIS	QUANTITÉ d'oxygène qu'ils perdent par les acides	QUANTITÉ DE CHLORE QU'ILS FOURNISSENT — EN POIDS	QUANTITÉ DE CHLORE QU'ILS FOURNISSENT — EN VOLUMES	
1 kilogramme de	grammes	grammes	litres	centil.
Peroxyde de manganèse pur. .	0,180	0,7964	251	23
Crettnick, près Saarbruck. . .	0 170	0,7525	237	38
Calveron (Aude), sans calcaire.	0,173	0,7658	238	57
Timor, sans calcaire.	0 156	0,6905	217	82
Timor, avec calcaire.	0,140	0,6197	195	48
Calveron, avec calcaire.	0,130	0,5754	181	51
Périgueux (Dordogne)	0117	0,5179	163	37
Romanèche (Saône-et-Loire). .	0,106 à 0,116	0,4692 à 0,5135	148,01 à 161,98	
Laveline (Vosges).	0 105	0,4648	146	62
Pesillo (Piémont) noir, sans calc.	0,100	0,4426	139	62
Pesillo noir, avec calcaire . . .	0 075	0,3320	104	73
Saint-Marcel (Piémont).	0,063 à 0,070	0,2789 à 0,3098	87,98 à 97,72	

Le peroxyde de manganèse est formé de

Manganèse.	3,5578
Oxygène.	2,0000
	5,5578

(1) J. GIRARDIN. — *Leçons de Chimie élémentaire*, tome I.

Cette quantité peut produire 4 gr. 4265 de chlore ou 1 litre 3963 à la température de 0° et sous la pression 0m 760; par conséquent 3 gr. 980 produiraient 1 litre de chlore, et 1 kil. en produirait 251 litres 23 » (1).

Pour faire l'essai d'un manganèse, en prendre un échantillon moyen, le pulvériser et en peser 3 gr. 98. Ces 3 gr. 98 sont mis sur un petit morceau de papier glacé et introduits dans un ballon 50 à 60 c. c. On y ajoute 25 c. c. d'acide chlorhydrique pur. Fermer hermétiquement et rapidement l'appareil au moyen d'un bouchon donnant passage à un long tube dont l'autre extrémité plonge au centre d'un matras à long col de 3/4 de litre environ. Ce matras est rempli, presque jusqu'à la naissance du col, d'eau rendue alcaline par 15 ou 20 gr. de potasse ou de soude caustique.

On chauffe légèrement d'abord, au moyen de quelques charbons rouges. Le chlore se dégage aussitôt, l'action commençant même à froid. On s'assure que le tube tient bien et qu'il n'y a pas de fuite. De temps en temps, on relève le ballon pour en faire sortir l'air qui s'accumule dans sa partie supérieure. On augmente graduellement le feu, de façon à ce que un quart d'heure après le commencement de l'opération, le liquide du matras soit en ébullition. Les vapeurs, qui se produisent alors, chassent tout le chlore, et quand tout dégagement a cessé et que le tube conducteur s'est échauffé jusqu'à l'endroit de son immersion dans la solution alcaline, l'opération est finie. On retire vivement le tube pour éviter une absorption.

La liqueur alcaline est versée dans un ballon jaugé d'un litre; on lave le matras à plusieurs reprises avec de l'eau distillée; on réunit les liqueurs et on complète le volume d'un litre.

Il n'y a plus qu'à répéter l'essai chlorométrique. Supposons que le titre soit 80, cela veut dire que 100 kil. du manganèse essayé dégagent la même quantité de chlore que 80 kil. de peroxyde pur.

Pour faire l'essai complet, il faut aussi déterminer la quantité d'acide consommé. On y parvient aisément par l'essai acidimétrique. Mais cette opération ne rentre pas dans le cadre que nous nous sommes tracé.

---

(1) *Annales de Chimie.* — Juin 1824.

CHAPITRE VI

Examen critique du procédé chlorométrique de Gay-Lussac. Modifications à y apporter

Nous avons démontré la grande importance des hypochlorites et des manganèses ; nous avons passé rapidement en revue leurs propriétés, leurs modes de préparation et le procédé de dosage le plus souvent employé. Nous avons puisé largement les renseignements que nous avons donnés dans les ouvrages si recommandables de MM. Pelouze et Frémy, de M. Riche et de M. J. Girardin.

Cette dernière partie de notre travail portera surtout sur l'examen du procédé de titrage de ces corps, donné par Gay-Lussac ; nous montrerons d'une part les causes des erreurs, et ensuite les rectifications et les corrections qu'il faut apporter pour obtenir des dosages exacts.

Le titrage des hypochlorites alcalins ou terreux fait d'après la méthode de Gay-Lussac présente une cause d'erreur bien évidente, quand on détermine par le calcul la quantité d'acide arsénieux que l'on doit employer pour faire la liqueur normale.

Cette erreur provient :

1° De ce que la composition de l'acide arsénieux, ainsi que l'équivalent de l'arsenic, n'étaient pas déterminés d'une manière exacte à l'époque où Gay Lussac fit connaître son procédé chlorométrique ;

2° De ce que la densité du chlore, telle que l'admettait Gay Lussac, était beaucoup trop élevée.

Au reste, les auteurs sont peu d'accord sur la quantité d'acide arsénieux que l'on doit prendre pour faire un litre de liqueur normale. Gay-Lussac employait 4gr.439 (1). Dans les nombreux ouvrages que nous avons consultés à ce sujet,

(1) Gay-Lussac. — *Annales de Chimie*, 1835.

nous avons vu varier cette quantité entre 4gr.439 et 4gr.440, comme le montre le tableau suivant :

4gr.4	(Lecanu. — Traité de Pharmacie).
4gr.41	(Soubeiran. Id.).
4gr.439	(A. Chevallier. — Dictionnaire des falsifications).
4gr.439	(Girardin. — Leçons de Chimie).
4gr.439	(Gay-Lussac).
4gr.440	(La plupart des nouveaux ouvrages de chimie).

En présence de ces nombres, ne s'accordant entre eux que par la première décimale, quel est celui que l'on doit adopter? Il semble que ce soit le dernier, car c'est celui que l'on rencontre dans la généralité des ouvrages de chimie nouvellement publiés. C'est cependant celui qui s'éloigne le plus de la vérité, ainsi que nous le démontrerons plus loin. Il est facile d'expliquer cette divergence dans les nombres que nous venons de citer.

Tous les auteurs n'adoptent pas le même nombre pour exprimer la densité du chlore, et ils prennent pour point de départ de leurs calculs une composition de l'acide arsénieux qui n'est pas celle qui doit lui être assignée. D'un autre côté, l'équivalent du chlore n'est bien déterminé que depuis quelques années, et il n'est pas surprenant que partant de données expérimentales peu précises, les auteurs se soient écartés de la vérité.

Cherchons donc à déterminer trois choses, que :

1° L'équivalent du chlore est 35,5 ;
2° L'équivalent de l'arsenic est 75,0 ;
3° La densité du chlore est 2,44.
A. — L'équivalent du chlore est 35,5.

Gay-Lussac prenait pour équivalent du chlore le nombre 442,64, rapporté à 100 d'oxygène, ou ce qui est la même chose, $Cl = 35,39$ rapporté à $H = 1$.

A la table des équivalents du Traité de Chimie de MM. Pelouze et Frémy, nous trouvons pour l'équivalent du chlore.

$Cl = 443,20$	35,45
rapporté à	rapporté à
$O = 100.$	$H = 1.$

Il est facile de le comprendre, il régnait là une grande incertitude dans notre esprit. La majorité des chimistes admet comme vraiment exact le nombre 35,5. Lequel de ces nombres devions-nous choisir? Avant d'arrêter notre choix, nous

nous sommes reporté au travail de M. Dumas. De ses propres expériences, exécutées avec le plus grand soin, il conclut que l'équivalent du chlore est 35,5.

« Ce chiffre est d'accord avec les déterminations anciennes de Wenzel et de Berzélius, ainsi qu'avec les expériences plus récentes et si parfaites de M. Pelouze, de M. Maumené et de M. de Marignac. Par la simplicité même du moyen employé pour l'obtenir, il écarterait toutes les objections, s'il en était resté après les travaux des savants que je viens de citer (1). »

Avec l'autorité d'un chimiste aussi distingué, l'hésitation de notre part ne doit plus exister. Nous prendrons donc comme exact le nombre 35,5 pour représenter l'équivalent du chlore.

B. — L'équivalent de l'arsenic est 75.

En 1835, à l'époque où Gay-Lussac fit connaître son procédé de dosage du chlore des chlorures décolorants par l'acide arsénieux, la composition de ce dernier n'était pas encore bien déterminée. Selon Thénard, l'acide arsénieux aurait la composition suivante :

2at. As	= 940,77	ou	75,82
3at. O	= 300,00	ou	24,18
AsO^3	= 2140,77		100,00

D'après cela, l'équivalent de l'arsenic se trouvait être :

As = 940,77		75,26
rapporté à	ou	rapporté à
O = 100		H = 1

Tels sont les nombres qui ont servi de base aux calculs de Gay-Lussac. Mais aujourd'hui, se fondant sur des analyses beaucoup plus précises, tous les chimistes assignent à l'acide arsénieux la composition centésimale suivante :

As	= 75,76
O	= 24,24
AsO^3	= 100,00

En effet, c'est celle que l'on peut déterminer facilement par le calcul, une fois connus l'équivalent de l'arsenic et celui de l'oxygène.

(1) M. Dumas. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XLV.

M. Pelouze a obtenu, pour l'équivalent de l'arsenic, le nombre :

937,5		75
rapporté à	ou	rapporté à
O = 100		H = 1

C'est ce nombre qu'a adopté M. Dumas dans son grand travail de révision des équivalents des corps.

« L'équivalent du chlore, étant une fois connu, sert à trouver les équivalents d'un grand nombre de corps avec lesquels le chlore forme des composés bien définis :

» L'équivalent de l'arsenic a été déduit du chlorure As Cl^3 analysé par l'azotate d'argent. L'équivalent de l'arsenic est 937,5, moyenne de trois expériences (1). »

C. — La densité du chlore est 2,44.

Le même embarras que pour l'équivalent de l'arsenic existait pour nous à l'égard de densité du chlore, sec, à 0° et sous la pression 0m760. On pourrait dire que cette densité varie avec chaque auteur. Cependant, il faut ajouter que dans presque tous les ouvrages récemment publiés, la densité de ce corps est de 2,44. — L'écart entre les nombres que nous avons trouvés est assez grand, car nous avons vu varier cette densité, selon les auteurs, de 2,4216 à 2,558.

D'abord nous avions pris une moyenne de tous ces nombres ; alors la densité du chlore serait 2,44015. Mais une moyenne n'a aucune signification; elle ne nous prouvait pas que ce nombre était la densité exacte de ce corps. Nous allions nous décider à la déterminer par l'expérience quand l'idée nous vint de consulter les beaux travaux de M. Regnault sur les chaleurs spécifiques et les densités des gaz.

M. Regnault, dont chacun reconnaît le mérite et la science, les soins minutieux qu'il apporte dans toutes ses expériences, assigne au chlore la densité 2,44 (2).

Nous pouvons donc adopter ce nombre comme exact ; c'est du reste celui qui paraît le plus rapproché de la vérité, car c'est le seul qui ramène directement à l'équivalent du chlore, tandis que tous les autres fournissent des résultats qui s'en éloignent beaucoup.

Citons quelques exemples qui légitiment ce choix.

1° Quand on rapporte la densité des gaz à celle de l'hydrogène, prise pour unité, comme on rapporte leur poids atomique à celui de l'hydrogène pris pour unité, les mêmes nombres représenteront à la fois et leur densité et leur poids atomique.

---

(1) Pelouze et Frémy. *Traité de Chimie.*

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXXVI, page 686.

Nous avons admis que la densité du chlore était 2,44. Vérifions donc si elle est exacte.

Rapportons-la à celle de l'hydrogène prise pour unité. Nous avons alors pour la densité du chlore :

$$\frac{1 \times 2.44}{0,06927} = 35,2337$$

nombre qui se confond sensiblement avec le poids atomique 35,5 du chlore.

2° Quand on fait l'analyse de l'acide chlorhydrique par le potassium, on voit qu'un demi volume de chlore s'unit à un demi-volume d'hydrogène pour former un volume d'acide chlorhydrique. Par conséquent, si on ajoute à la demi-densité de l'hydrogène la demi-densité du chlore, la somme représentera la densité de l'acide chlorhydrique :

La demi-densité de l'hydrogène est..............	0.04465	(Regnault).
La demi-densité du chlore est..................	1,22000	
Densité théorique de l'acide chlorhydrique......	1,25465	

nombre qui se rapproche beaucoup de celui trouvé par l'expérience directe. La densité de cet acide est exprimée en effet par le nombre 1,247.

3° La densité de vapeur du chlorure de soufre ClS^2 est, d'après M. Dumas, 4,668. Si nous la déterminons par des considérations théoriques, nous obtenons le nombre 4,660.

En effet : Densité du chlore...............	= 2,44	
Densité de la vap. de soufre à 1000°	= 2,220	(Deville et Troost).
Somme.....	= 4.660	

Il nous serait facile d'augmenter le nombre des preuves pour démontrer que 2,44 représente bien la densité du chlore. Ces trois exemples nous ont paru suffisants.

Il est donc maintenant évident pour nous, nous fondant à la fois et sur l'expérience et sur la théorie, qu'il faut nécessairement admettre comme représentant exactement la densité du chlore le nombre 2,44.

Des nombres que nous avons cités à l'essai des manganèses (voir page 23) il nous est facile d'en déduire la densité du chlore telle que l'admettait Gay-Lussac. — Le poids d'un litre de ce gaz nous est donné par la proportion :

$$\frac{4^{gr},4255 \text{ de chlore}}{1^{lit},3963 \text{ de chlore}} = \frac{x}{1 \text{ litre}}$$

d'où $x = 3$ gr. 176.

La densité du chlore serait donc :

$$\frac{3,176}{1,293187} = 2,456.$$

Les causes d'erreur étant maintenant bien établies, il convient donc de rechercher quelle *quantité exacte* d'acide arsénieux un litre de chlore sec, à 0° et sous la pression 0m 760, pourrait transformer en acide arsénique.

L'action oxydante du chlore sur l'acide arsénieux, en présence de l'eau, peut se traduire par cette égalité :

$$AsO^3 + 2\,Cl + 2\,HO = AsO^5 + 2\,H\,Cl.$$

L'équivalent de l'arsenic est		75	(Berzélius et Pelouze).
id.	l'oxygène	8	(Dumas).
id.	l'hydrogène	1	
id.	du chlore	35,5	(Dumas, Pelouze, de Marignac).

Par conséquent

$$AsO^3 = 75 + (8 \times 3) = 99$$
$$AsO^5 = 75 + (8 \times 5) = 115$$

Il faut donc admettre, d'après cela, pour pouvoir expliquer la réaction précédente, que :

1° 99 gr. d'acide arsénieux s'emparent de 16 gr. d'oxygène fournis par l'eau pour s'oxyder et donner 115 gr. d'acide arsénique;

2° L'hydrogène correspondant à ces 16 gr. d'oxygène, c'est-à-dire, 2 éq. ou 2 gr., change deux équivalents de chlore en acide chlorhydrique ou

$$35,5 \times 2 = 71 \text{ gr. de chlore.}$$

Nous voyons donc que le chlore et l'acide arsénieux réagissent dans le rapport de 99 à 71.

La densité du chlore étant 2,44, le poids d'un litre de ce gaz, à 0° et sous la pression 0m 760 est :

$$2,44 \times 1,293 = 3 \text{ gr. } 15$$

La quantité d'acide arsénieux, suffisante et nécessaire, pour qu'un litre de chlore pesant 3 gr. 15 dans les conditions normales, la transforme totalement en acide arsénique, sera évidemment donnée par la proportion :

$$\frac{X}{3,15} = \frac{99}{71}$$

d'où $X = 4$ gr. 392.

Ainsi, pour faire un litre de liqueur arsénieuse normale, il faudra prendre 4 gr. 392 d'acide arsénieux. La différence entre ce nombre et ceux que nous avons cités ne paraît pas bien grande; mais, si l'erreur absolue est minime, l'erreur relative est assez forte pour nécessiter une modification, et nous allons montrer que les résultats sont assez différents les uns des autres.

Essai d'un chlorure de chaux. J'ai essayé un chlorure de chaux, en suivant, de la manière la plus complète, le procédé et les précautions indiqués par Gay-Lussac. J'ai obtenu ainsi, pour le titre de ce chlorure, 81,3.

En opérant avec les nombres que je viens d'indiquer, le titre se trouve être 83,9.

La différence entre le titre donné par le procédé de Gay-Lussac et celui fourni par la liqueur arsénieuse modifiée est donc de

$$83{,}9 - 81{,}3 = 2{,}6$$

Cette différence me paraît assez importante pour nécessiter une correction dans la préparation de la liqueur arsénieuse.

CHAPITRE VII

Essai des Manganèses

Ainsi que nous l'avons dit, l'essai des manganèses revient exactement à faire un essai chlorométrique, en suivant la méthode de Gay-Lussac. Nous avons vu, d'après un extrait des annales de chimie, qu'il admettait, d'après les analyses de M. Berthier, que la composition centésimale de l'oxyde de manganèse était :

Manganèse.	64,01
Oxygène.	35,99
	100,00

Par conséquent, l'équivalent du manganèse serait :

355,7	28,45
rapporté à	rapporté à
O=100	H=1

Si nous consultons d'autres ouvrages, nous trouvons des nombres qui diffèrent notablement les uns des autres.

Dans le traité de Pharmacie de M. Lecanu, nous voyons que l'équivalent de manganèse est :

Mn = 345,9 ou 27,27
rapporté à rapporté à
O = 100 H = 1

et dans le *Traité de Chimie* de MM. Pelouze et Frémy :

Mn = 344,68 ou 27,57
rapporté à rapporté à
O = 100 H = 1

Selon M. Dumas (1) l'équivalent du manganèse et celui du chrome sont égaux. Voici ce qu'il dit dans son mémoire : « J'ai déterminé l'équivalent du manganèse par la conversion du bioxyde artificiel de manganèse en protoxyde au moyen de drogène. Les résultats obtenus attribuent à l'équivalent du manganèse le chiffre 26 d'une manière absolue. »

S'en rapportant à une déclaration aussi nette, il paraît rationnel de prendre le nombre 26 comme représentant l'équivalent exact du manganèse.

Cependant, l'année suivante, M. Dumas, continuant son grand travail de révision des équivalents, assigne pour le manganèse le nombre 27,5 (2).

Suivant le nouveau Codex, l'équivalent du manganèse serait 27,6. — Nous voici donc en présence de six nombres différents :

28,45
27,27
27,57
26,00
27,0
27,6

A la vue de ces chiffres, je dirai presque contradictoires, j'ai pensé qu'il y avait lieu à faire de nouvelles recherches. J'ai suivi le procédé donné par M. Dumas pour la détermination de l'équivalent du manganèse. Le principe est le même ; c'est la conversion du peroxyde de manganèse artificiel en protoxyde en présence de l'hydrogène. J'ai employé l'appareil que M. Personne a bien voulu m'indiquer.

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XLV, page 718.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XLVI, page 952.

Pendant quelque temps, je n'obtenais que des résultats entachés d'erreur, erreur due à ce que j'employais dans mes expériences de manganèse du bioxyde impur.

Pour obtenir ce corps pur, j'ai suivi la méthode de M. Sainte-Claire Deville.

« Le peroxyde de manganèse ordinaire est mélangé avec la moitié de son poids de sel ammoniac, et chauffé au rouge. On traite la masse par l'eau : la solution incolore qui est obtenue ainsi est mélangée avec un excès d'acide azotique et amenée à siccité dans une capsule en porcelaine, le résidu est chauffé à 200° environ dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. Le peroxyde de manganèse, ainsi reproduit, est pulvérisé, mis en digestion prolongée à chaud avec de l'acide azotique, puis lavé ; il est alors parfaitement pur. »

Une fois certain d'avoir du bioxyde de manganèse chimiquement pur, je repris mes expériences, en opérant toujours sur de faibles quantités, et en ayant soin de ne jamais employer le même poids de peroxyde Quinze expériences successives m'ont donné comme moyenne 27,54. Je crois donc, d'après cela, que nous pouvons accepter le nombre 27,5 comme étant l'équivalent du manganèse ; au reste c'est celui qu'adoptent la plupart des chimistes. La composition centésimale du bioxyde de manganèse est alors :

Manganèse.	63.28
Oxygène. .	36,72
	100,00

Cette composition s'éloigne beaucoup de celle admise par Gay-Lussac.

Il y avait là deux causes d'erreur : la première venait de ce que la composition du bioxyde de manganèse n'était pas déterminée d'une manière exacte; la seconde de ce que Gay Lussac prenait, pour la densité du chlore, un nombre trop élevé.

Partant de ces données fautives, Gay-Lussac avait fixé à 3gr.98 la quantité de bioxyde de manganèse que l'on devait employer pour faire l'essai. Il nous est maintenant facile de démontrer qu'on ne doit prendre que 3gr.86.

En effet, quand on traite du bioxyde de manganèse pur par l'acide chlorhydrique, on obtient du chlore libre, de l'eau et du protochlorure de manganèse :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + H^2O^2 + Cl.$$

D'après les nombres que nous avons donnés plus haut, comme représentant les équivalents du manganèse, de l'oxygène et du chlore, nous pouvons dire, pour expliquer cette réaction :

$$27,5 + (2 \times 8) \text{ ou } 43,5 = MnO^2.$$

Donc, quand on traite 43gr.5 de bioxyde de manganèse par 73 grammes d'acide chlorhydrique, ou 2 éq., on obtient 35gr.5 de chlore libre.

Or, 1 litre de chlore pesant 3gr.15, ces 35gr.5 de chlore représentent :

$$\frac{35,5}{3,15} = 11 \text{ litres } 26.$$

Par conséquent, si 43gr.5 de peroxyde de manganèse pur fournissent 11 litres 26 de chlore sec à 0° et sous la pression 0m.760, pour obtenir exactement un litre de ce même gaz, dans des conditions identiques de température et de pression, il faudra employer une quantité de bioxyde de manganèse égale à :

$$\frac{43,5}{11,26} = 3\text{gr}.863.$$

Essai d'un manganèse :

J'ai essayé un manganèse par la méthode chlorométrique de Gay-Lussac ; j'ai trouvé pour le titre de ce manganèse 67,1. En opérant avec la liqueur arsénieuse modifiée et 3gr.86 de bioxyde de manganèse au lieu de 3gr.98, j'ai trouvé, après de nombreux essais faits avec le plus grand soin, 65,6 pour le même manganèse.

La différence entre ces deux résultats est donc de :

$$67,1 - 65,6 = 1,5.$$

L'erreur, on le voit, n'est pas autrement importante ; mais le simple raisonnement devait faire prévoir qu'elle ne serait pas énorme. En effet, il y a erreur sur la liqueur arsénieuse, erreur sur la quantité de manganèse à employer, et ces deux erreurs sont de sens contraire, sans cependant s'annihiler d'une manière complète.



CONCLUSION

Nous voici arrivé au terme de notre travail ; sans prétendre avoir fait quelque chose de bien original, je crois avoir ouvert une nouvelle voie de recherches.

Grand nombre de procédés volumétriques ont été donnés pendant ces dernières années ; mais combien sont exacts ? La science fait chaque jour de nouveaux progrès ; telle chose admise hier comme vraie, ne l'est plus aujourd'hui, car la chimie perfectionne à chaque instant ses moyens d'investigation. Du moment où l'on a reconnu une erreur dans la détermination de l'équivalent, de la densité d'un corps, il faudrait toujours modifier les liqueurs que l'on emploie quand on fait une analyse. Ces corrections sont absolument nécessaires surtout dans les essais volumétriques, car ces méthodes sont pour ainsi dire à la portée de tous ; l'industrie les emploie chaque jour, et elle a le plus grand intérêt à ce que les résultats des analyses soient véritablement exacts. Je dirai donc en terminant : les méthodes volumétriques, dans les analyses, sont excellentes, à cause de leur simplicité et de leur rapidité ; mais il faut que la plupart soient modifiées, non pas dans leur esprit, mais dans la composition des liqueurs titrées dont on doit faire usage.

Vu et permis d'imprimer,
LE VICE-RECTEUR,
de l'Académie de Paris,
A. MOURIER.

Bon à imprimer,
LE DIRECTEUR,
BUSSY.

